

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-168045

(P2001-168045A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 1
21/203		21/203	M 5 F 0 4 5
// H 0 1 L 33/00		33/00	C 5 F 1 0 3

審査請求 有 請求項の数17 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-376422

(22) 出願日 平成11年12月8日 (1999. 12. 8)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 富岡 聡

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

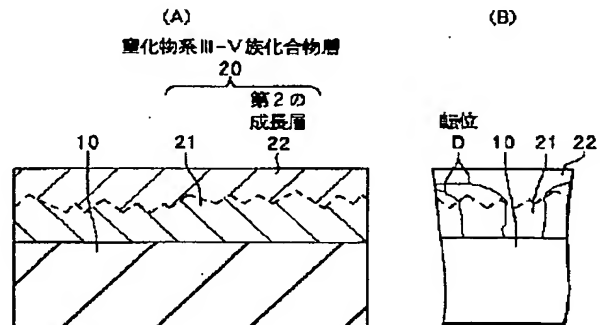
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物系 III-V 族化合物層の製造方法およびそれを用いた基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 品質を向上させることができ、かつ製造プロセスの簡易化を図ることができる窒化物系 III-V 族化合物層の製造方法およびそれを用いた基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 成長用基体 10 上に、成長面に対して垂直な方向の成長速度が  $10 \mu\text{m}/\text{h}$  より大きくなるように第 1 の成長層 21 を成長させる。そののち、成長面に対して垂直な方向の成長速度が  $10 \mu\text{m}/\text{h}$  以下となるように第 2 の成長層 22 を成長させる。大きな成長速度で成長した第 1 の成長層 21 の表面は荒れたものとなるが、それよりも小さな成長速度で第 2 の成長層 22 を成長させることにより、第 1 の成長層 21 の表面の窪みが埋められ、第 2 の成長層 22 の表面を平坦にすることができる。また、第 1 の成長層 21 の表面の窪みを埋めるように横方向に成長が起こるため、第 1 の成長層 21 から引き継がれた転位 D が横方向に屈曲し、第 2 の成長層 22 の表面まで伝搬される転位 D の密度が大きく低減する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 III族元素としてガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)およびインジウム(In)からなる群のうちの少なくとも1種を含み、V族元素として少なくとも窒素(N)を含む窒化物系III-V族化合物層の製造方法であって、窒化物系III-V族化合物を含有する第1の成長層を、第1の成長速度で成長させる第1の成長工程と、窒化物系III-V族化合物を含有する第2の成長層を、前記第1の成長速度よりも小さい第2の成長速度で成長させる第2の成長工程とを含むことを特徴とする窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

【請求項2】 前記第1の成長工程では、成長面に対して垂直な方向の成長速度が $10\mu\text{m/h}$ よりも大きくなるように成長させ、前記第2の形成工程では、成長面に対して垂直な方向の成長速度が $10\mu\text{m/h}$ 以下となるように成長させることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

【請求項3】 前記第1の成長工程において、水素化物を原料ガスとして用いた気相エビタキシー法により第1の成長層を成長させることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

【請求項4】 前記第2の成長工程において、水素化物を原料ガスとして用いた気相エビタキシー法、有機金属化学気相成長法または分子線エビタキシー法のいずれかの方法により第2の成長層を成長させることを特徴とする請求項3記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

【請求項5】 前記第1の成長層および前記第2の成長層を、サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、炭化ケイ素(SiC)またはスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )のいずれか1種を含む成長用基体の上に成長させることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

【請求項6】 前記第1の成長工程または前記第2の成長工程の少なくとも一方の工程において、窒化ガリウム( $\text{GaN}$ )を成長させることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

【請求項7】 前記第1の成長工程または前記第2の成長工程の少なくとも一方の工程において、不純物を添加して成長させることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

【請求項8】 III族元素としてガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)およびインジウム(In)からなる群のうちの少なくとも1種を含み、V族元素として少なくとも窒素(N)を含む窒化物系III-V族化合物よりなる基板の製造方法であって、窒化物系III-V族化合物を含有する第1の成長層を、第1の成長速度で成長させる第1の成長工程と、窒化物系III-V族化合物を含有する第2の成長層を、前記第1の成長速度よりも小さい第2の成長速度で

成長させる第2の成長工程とを含むことを特徴とする基板の製造方法。

【請求項9】 前記第1の成長工程では、成長面に対して垂直な方向の成長速度が $10\mu\text{m/h}$ よりも大きくなるように成長させ、前記第2の成長工程では、成長面に対して垂直な方向の成長速度が $10\mu\text{m/h}$ 以下となるように成長させることを特徴とする請求項8記載の基板の製造方法。

【請求項10】 成長用基体の上に、前記第1の成長層および前記第2の成長層を成長させて基板を作製し、そののち、更に、前記成長用基体を除去する工程を含むことを特徴とする請求項8記載の基板の製造方法。

【請求項11】 前記成長用基体を、エッチングまたはラッピングを行うことにより除去することを特徴とする請求項10記載の基板の製造方法。

【請求項12】 前記成長用基体を、加熱処理を行うことにより除去することを特徴とする請求項10記載の基板の製造方法。

【請求項13】 前記成長用基体を除去する工程の前に、更に、前記第2の成長層の表面を覆うように保護膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項10記載の基板の製造方法。

【請求項14】 前記第2の成長工程ののち、更に、前記第2の成長層の表面を平坦化する工程を含むことを特徴とする請求項8記載の基板の製造方法。

【請求項15】 前記第1の成長工程または前記第2の成長工程の少なくとも一方の工程において、窒化ガリウム( $\text{GaN}$ )を成長させることを特徴とする請求項8記載の基板の製造方法。

【請求項16】 前記第1の成長工程または前記第2の成長工程の少なくとも一方の工程において、不純物を添加して成長させることを特徴とする請求項8記載の基板の製造方法。

【請求項17】 前記不純物として、炭素(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)およびカドミウム(Cd)からなる群のうちの少なくとも1種を添加することを特徴とする請求項16記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III族元素とV族元素としての窒素(N)とを含む窒化物系III-V族化合物層の製造方法およびそれを用いた基板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、光ディスクや光磁気ディスクなどにおいては、記録・再生の高密度化または高解像度化の

要求が高まっており、それを実現するために、紫外領域ないし緑色波長帯域の短波長域で発光可能な半導体発光素子の研究が活発に行われている。このような短波長域で発光可能な半導体素子を構成するのに適した材料としては、Ga<sub>2</sub>N、AlGa<sub>2</sub>N混晶あるいはGaInN混晶に代表される窒化物系III-V族化合物半導体が知られている(Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991), L1998)。

【0003】一般に、窒化物系III-V族化合物半導体を用いた発光素子は、有機金属化学気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)法や分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy; MBE)法などを用いて、基板の上に窒化物系III-V族化合物半導体の層を順次成長させることにより製造されている。通常、基板としては、主にサファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板あるいは炭化ケイ素(SiC)基板が使用されている。

【0004】ところが、サファイアおよび炭化ケイ素と窒化物系III-V族化合物半導体とは、格子定数や熱膨張係数が異なるために、成長した窒化物系III-V族化合物半導体層中には、欠陥や割れ(クラック)が発生するという問題があった。また、半導体発光素子として半導体レーザ(LD; Laser Diode)を製造する場合には、共振器形成用の端面を設けるための劈開を行うことが困難であった。

【0005】これらの不都合は、窒化物系III-V族化合物よりなる基板を用いることにより解決されと考えられる。すなわち、窒化物系III-V族化合物基板の上に、窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させれば、それらの格子定数や熱膨張係数がほぼ一致しているため、欠陥や割れの発生が抑制される。また、半導体レーザを製造する場合には、共振器形成用の端面を設けるための劈開を容易に行うことができる。従って、これが実現されると、信頼性の高い半導体発光素子を歩留まりよく製造することができると考えられる。

【0006】ところで、窒化物系III-V族化合物は飽和蒸気圧が高いので、窒化物系III-V族化合物基板を製造する場合には、シリコン(Si)基板やガリウムヒ素(GaAs)基板を作製する際に一般的に用いられる製造方法を用いることができない。従来、窒化物系III-V族化合物基板の製造方法としては、サファイアあるいはガリウムヒ素よりなる成長用基体の上に、MOCVD法、MBE法あるいはハイドライド(水素化合物)を原料に使用するハイドライド気相エピタキシー(Vapor Phase Epitaxy; VPE)法を用いて所定の厚さに達するまで窒化物系III-V族化合物を成長させる方法が知られている。中でも、ハイドライドVPE法を用いれば、1時間当たり数μm～数百μm成長させることができるので、短時間で基板と

して使用可能な厚さまで成長させることができる。このハイドライドVPE法を用いて製造された窒化物系III-V族化合物基板としては、上述した成長用基体の上にGa<sub>2</sub>Nを成長させることにより作製されたものが報告されている。

【0007】また、成長用基体の上に、低温バッファ層などの緩衝層を設けたのち、この緩衝層の上に窒化物系III-V族化合物を成長させて窒化物系III-V族化合物基板を作製する方法も知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、成長用基体上に直接窒化物系III-V族化合物を成長させる方法では、成長を終了した後の表面状態が悪く、更にその上に良質な窒化物系III-V族化合物半導体を成長させるための基板として用いるには、品質が不十分であるという問題があった。

【0009】また、成長用基体上に緩衝層を介して窒化物系III-V族化合物を成長させる方法では、緩衝層を設けるための余分な工程が必要となり、生産性に劣るという問題があった。特に、緩衝層として低温バッファ層を設ける場合には、高温環境下において成長用基体のクリーニングなどを行った後に、一旦低温にする必要があるため、より生産性に劣ってしまっていた。

【0010】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたもので、その目的は、品質を向上させることができ、かつ製造プロセスの簡易化を図ることができる窒化物系III-V族化合物層の製造方法およびそれを用いた基板の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明による窒化物系III-V族化合物層の製造方法は、III族元素としてガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)およびインジウム(In)からなる群のうちの少なくとも1種を含み、V族元素として少なくとも窒素(N)を含む窒化物系III-V族化合物層の製造方法であって、窒化物系III-V族化合物を含有する第1の成長層を、第1の成長速度で成長させる第1の成長工程と、窒化物系III-V族化合物を含有する第2の成長層を、第1の成長速度よりも小さい第2の成長速度で成長させる第2の成長工程とを含むようにしたものである。

【0012】本発明による基板の製造方法は、III族元素としてガリウム、アルミニウム、ホウ素およびインジウムからなる群のうちの少なくとも1種を含み、V族元素として少なくとも窒素を含む窒化物系III-V族化合物よりなる基板の製造方法であって、窒化物系III-V族化合物を含有する第1の成長層を、第1の成長速度で成長させる第1の成長工程と、窒化物系III-V族化合物を含有する第2の成長層を、第1の成長速度よりも小さい第2の成長速度で成長させる第2の成長工

程とを含むようにしたものである。

【0013】本発明による窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物層の製造方法および本発明による基板の製造方法では、第1の成長速度で第1の成長層が成長したのち、第1の成長速度よりも小さい第2の成長速度で第2の成長層が成長する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0015】本発明の一実施の形態に係る窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物層の製造方法は、ⅢⅠⅠ族元素としてガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)およびインジウム(In)からなる群のうちの少なくとも1種を含み、V族元素として少なくとも窒素(N)を含む窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物層を製造する方法である。このような窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物としては、例えば、Ga<sub>3</sub>N、In<sub>3</sub>N、Al<sub>3</sub>N、AlGaIn混晶、GaAlIn混晶あるいはAlGaInN混晶がある。また、この窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物層は、必要に応じて、n型不純物またはp型不純物を含む場合もある。

【0016】図1および図2は、本実施の形態に係る窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物層の製造方法の一製造工程を表すものである。図1(B)および図2(B)は、それぞれ図1(A)および図2(A)の一部を表している。

【0017】本実施の形態では、まず、図1に示したように、例えばサファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、炭化ケイ素(SiC)あるいはスピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)よりなる成長用基体10を用意し、この成長用基体10を例えば有機溶剤により洗浄する。

【0018】次いで、例えば成長用基体10を加熱して成長用基体10のサーマルクリーニングを行ったのち、この成長用基体10上(サファイアよりなる場合は、例えばc面上)に、例えばハイドライドVPE法を用いて、上述した窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物を所望の厚さ(例えば、200μm)に達するまで成長させ、第1の成長層21を形成する(第1の成長工程)。このとき、成長面(ここでは、成長用基体10の表面)に対して垂直な方向の成長速度が、例えば10μm/hよりも大きくなるように成長させる。成長速度は、他に支障を及ぼさない範囲内においてできり限り大きくすることが好ましい。なお、第1の成長層21の結晶性を良好なものとするには、成長面に対して垂直な方向の成長速度が100μm/h以下となるように成長させることが好ましい。ここで、ハイドライドVPE法とは、ハロゲン水素化合物を原料ガスとして用いた気相成長法のことを指す。

【0019】この第1の成長層21の形成は、より具体的には、例えば以下のようにしてGa<sub>3</sub>Nを成長させることにより行う。すなわち、図示しない加熱手段(例えば、サセプタ)により成長用基体10を1000℃程度まで加熱し、窒素の原料としてアンモニアガス(N

H<sub>3</sub>)を1リットル/分の流量で供給すると共に、ガリウムの原料として、850℃程度に加熱されたガリウム単体(金属ガリウム)上に塩化水素ガス(HCl)を0.03リットル/分(30ccm)の流量で流すことにより得られる塩化ガリウムガス(GaCl)を供給する。なお、キャリアガスには窒素ガス(N<sub>2</sub>)を用い、その流量を1リットル/分とする。ここでは、塩化水素ガスの供給量を調節することにより、窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物の成長速度を制御することができる。このようにして例えば数時間成長を行うと、Ga<sub>3</sub>Nよりなる厚さ200μm程度の第1の成長層21が形成される。

【0020】図3は、上述した条件によりGa<sub>3</sub>Nを成長させて第1の成長層21を形成したのち、その表面を電子顕微鏡により観察した結果を示す写真である。図3からも分かるように、第1の成長層21の表面は、例えば山形に突起しており、粗くなっている。また、この第1の成長層21には、図1(B)において細線で示したように、積層方向に延びる転位Dが高濃度(例えば、10<sup>9</sup>~10<sup>10</sup>個/cm<sup>2</sup>程度)に存在している。

【0021】なお、ここでは、Ga<sub>3</sub>Nを具体例に挙げて説明したが、他の窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物を成長させる場合には、アルミニウムの原料としては例えばアルミニウム単体を用い、ホウ素の原料としては例えばホウ素単体を用いる。また、インジウムの原料としては、例えばインジウム単体を用いる。

【0022】第1の成長層21を形成したのち、図2に示したように、第1の成長層21の上に、例えば第1の成長層21を構成する窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物と同一の窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物を、第1の成長層21を形成した際の成長速度よりも小さい成長速度で成長させて、第2の成長層22を形成する(第2の成長工程)。この第2の成長層22を形成する際の成長速度は、成長面に対して垂直な方向の成長速度が、例えば10μm/h以下となるように成長させる。なお、良好な結晶性を有する窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物を成長させるには、成長面に対して垂直な方向の成長速度を5μm/h程度とすることが好ましい。

【0023】第2の成長層22は、例えば、ハイドライドVPE法、MOCVD法またはMBE法のいずれかの方法により、窒化物系ⅢⅠⅠ-V族化合物を成長させて形成する。

【0024】ハイドライドVPE法を用いる場合には、例えば、上述した第1の成長層21を形成する場合と同様の原料を用いると共に、塩化水素ガスの流量を0.03リットル/分(3ccm)としてGa<sub>3</sub>Nを成長させるようにする。

【0025】また、MOCVD法によりGa<sub>3</sub>Nを成長させる場合には、例えば、図示しないMOCVD装置の反応管の内部に成長用基体10を載置し、反応管内に、水素ガス(H<sub>2</sub>)と窒素ガス(N<sub>2</sub>)との混合ガスをキャ

リアガスとして供給すると共に、窒素の原料として例えばアンモニアを供給しつつ、成長用基体10の温度を1050℃とし、そののちガリウムの原料を供給してGaNを成長させる。ガリウムの原料としては例えばトリメチルガリウム(TMG: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga)またはトリエチルガリウム(TEG: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ga)を用いる。なお、他の窒化物系III-V族化合物を成長させる場合には、アルミニウムの原料として例えばトリメチルアルミニウム((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al)を用い、ホウ素の原料として例えばトリエチルホウ素((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B)を用いる。また、インジウムの原料としては、例えばトリメチルインジウム((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>In)を用いる。

【0026】MBE法によりGaNを成長させる場合には、例えば、図示しないMBE装置のチャンバ内に成長用基体10を配置し、窒素の原料としての窒素プラズマを照射しつつ成長用基体10の温度を例えば750℃としたのち、ガリウムの原料としてのガリウム原子線を供給してGaNを成長させる。なお、窒素の原料として、アンモニアを直接供給するようにしてもよい。ちなみに、アルミニウムの原料としては例えばアルミニウム原子線を用い、ホウ素の原料としては例えばホウ素原子線を用いる。また、インジウムの原料としては、例えばインジウム原子線を用いる。

【0027】これらのいずれの方法を用いて成長させても、第1の成長層21の表面の窪みを埋めるように横方向に成長が起こる。これにより、図2(B)に示したように、第1の成長層21から引き継がれた転位Dは横方向に屈曲するので、第2の成長層22の表面まで伝搬される転位Dの密度を例えば10<sup>6</sup>個/cm<sup>2</sup>のオーダーにまで大きく低減させることができる。

【0028】このようにして、第1の成長層21の表面の窪みが埋まり、第2の成長層22の表面が平坦になる程度の時間窒化物系III-V族化合物を成長させることにより、図4に示したような、表面が平坦な第2の成長層22が形成され、第1の成長層21および第2の成長層22からなる窒化物系III-V族化合物層20

(図2)が製造される。ちなみに、図4は、ハイドライドVPE法を用いて上述した条件によりGaNを成長させて第2の成長層22を形成したのち、その表面を電子顕微鏡により観察した際に得られた写真である。

【0029】なお、第1の成長層21または第2の成長層22の少なくとも一方に、n型またはp型の不純物を含有させ、n型またはp型の窒化物系III-V族化合物層20を製造することもできる。n型不純物としては、IV族元素である炭素(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)およびスズ(Sn)と、V族元素である硫黄(S)、セレン(Se)およびテルル(Te)とからなる群のうちの少なくとも1種の元素を含有させることが好ましい。また、p型不純物としては、I

族元素であるベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)およびカドミウム(Cd)と、IV族元素である炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズとからなる群のうちの少なくとも1種の元素を含有させることが好ましい。

【0030】ちなみに、不純物が添加された第1の成長層21または第2の成長層22をMOCVD法により成長させる場合には、以下に述べる原料を用いるようにする。すなわち、炭素の原料としては例えばエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)を用い、ケイ素の原料としては例えばシラン(SiH<sub>4</sub>)または塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)を用い、ゲルマニウムの原料としては例えばゲルマン(GeH<sub>4</sub>)を用いる。また、テルルの原料としては例えばジメチルテルル((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te)を用いる。更に、マグネシウムの原料としては例えばビス=シクロペンタジエニルマグネシウム(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mgを用い、カルシウムの原料としては例えばモノメチルカルシウムを用い、亜鉛の原料としては例えばジメチル亜鉛((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn)を用い、カドミウムの原料としては例えばジメチルカドミウム((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd)を用いる。

【0031】次に、図5および図6を参照して、上述した窒化物系III-V族化合物層の製造方法を利用した基板の製造方法について説明する。なお、窒化物系III-V族化合物層の製造方法と同様の工程においては、その詳細な説明を省略する。

【0032】まず、図5(A)に示したように、成長用基体10を用意し、この成長用基体10を例えば有機溶剤により洗浄する。次いで、例えば成長用基体10のサーマルクリーニングを行ったのち、成長用基体10上に、例えばハイドライドVPE法を用いてGaNなどの窒化物系III-V族化合物を所望の厚さ(例えば、200μm)に達するまで成長させて、第1の成長層31を形成する(第1の成長工程)。このとき、成長面に対して垂直な方向の成長速度が、例えば10μm/hよりも大きくなるように成長させる。なお、図示はしないが、第1の成長層31には、第1の成長層21と同様に、高濃度の転位が存在している。

【0033】第1の成長工程ののち、図5(B)に示したように、第1の成長層31の上に、例えばハイドライドVPE法、MOCVD法またはMBE法のいずれかの方法を用いて、例えば第1の成長層31を構成する窒化物系III-V族化合物と同一の窒化物系III-V族化合物を、第1の成長層31を形成した際の成長速度よりも小さい成長速度で成長させる。このとき、成長面に対して垂直な方向の成長速度が、例えば10μm/h以下となるように成長させる。これにより、表面が平坦な第2の成長層32が形成され、第1の成長層31および第2の成長層32からなる窒化物系III-V族化合物基板30が作製される。なお、ここでも、第1の成長層31の表面の窪みを埋めるように横方向の成長が起こ

10

20

30

40

50

り、第1の成長層31から引き継がれた転位(図示せず)は屈曲する。よって、第2の成長層32の表面まで伝搬される転位の密度は大きく低減される。

【0034】第2の成長層32を形成したのち、図5(C)に示したように、第2の成長層32の表面を覆うように、例えば、CVD(Chemical Vapor Deposition; 化学気相成長)法を用いて二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )よりなる保護膜40を形成する。なお、この保護膜40は、後述する成長用基体除去工程において、窒化物系III-V族化合物基板30

(第2の成長層32)を保護するためのものである。【0035】保護膜40を形成したのち、図6(A)に示したように、例えば、リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )と硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とを1:1(体積比)の割合で含むエッチング液を用いて、285℃の温度でウェットエッチングを行うことにより、成長用基体10を除去する。このとき、第2の成長層32は保護膜40により覆われているので、損傷を受けたり、汚染される可能性が少ない。

【0036】なお、成長用基体10の除去は、ドライエッチングやラッピングにより行うこともできる。ドライエッチングにより除去する場合には、エッチングガスとして例えば塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )を用いて行う。また、ラッピングにより除去する場合には、例えばダイヤモンド研磨粉を用いて行う。

【0037】更に、窒化物系III-V族化合物基板30が形成された成長用基体10を加熱および冷却することにより、窒化物系III-V族化合物基板30から成長用基体10を剥離することもできる。この方法は、成長用基体10と窒化物系III-V族化合物基板30との熱膨張係数の差に起因して生じる応力を利用するものである。具体的には、成長用基体10を、例えば赤外線加熱炉の反応管の内部に設置し、成長用基体10を例えば800℃になるまで加熱したのち、更に冷却することにより、窒化物系III-V族化合物基板30から成長用基体10を剥離する。なお、このとき、研磨処理(ポリッシング)などを併用して剥離するようにしてもよい。また、加熱方法としては、赤外線加熱炉を用いた加熱以外にも、ヒータ加熱や高周波誘導加熱などを適用することができる。

【0038】成長用基体10を除去したのち、図6(B)に示したように、例えばフッ酸( $\text{HF}$ )を含むエッチング液を用いて、保護膜40を除去する。そののち、必要に応じて、第2の成長層の表面32を平坦化処理する。平坦化処理は、具体的には、例えば、気相エッチング法あるいは液相化学エッチング法を用いて表面をエッチングするか、または機械的的化学ポリッシング法を用いて表面研磨することにより行う。この平坦化処理を行うことにより、表面を更に平坦にでき、窒化物系III-V族化合物基板30の上に結晶性に優れた窒化物系III-V族化合物半導体膜を成長させることができ

る。また、熱分布などの窒化物系III-V族化合物基板30の特性を調整することができる。

【0039】なお、このようにして製造される窒化物系III-V族化合物基板30は、例えば、その上に窒化物系III-V族化合物半導体の層を順次成長させて半導体発光素子やトランジスタなどを形成する際の基板として用いられる。窒化物系III-V族化合物半導体層が積層されてなる半導体発光素子では、通常、一對の電極が基板の表面側にそれぞれ配設されているが、本実施の形態の窒化物系III-V族化合物基板30は、不純物を注入することによりp型あるいはn型の基板とすることができるので、一對の電極を基板の表面側と裏面側とにそれぞれ配設することができるという利点を有する。また、半導体発光素子として半導体レーザを作製する場合には、容易に劈開を行うことができるので、容易に共振器端面を形成することができる。すなわち、本実施の形態の窒化物系III-V族化合物基板30を用いれば、信頼性の高い半導体素子を歩留まりよく作製することができる。

【0040】このように本実施の形態に係る窒化物系III-V族化合物層の製造方法および窒化物系III-V族化合物基板の製造方法によれば、第1の成長層21、31を成長させたのち、第1の成長層21、31を成長させた際の成長速度よりも小さい成長速度で第2の成長層22、32を成長させるようにしたので、良質の窒化物系III-V族化合物層20および窒化物系III-V族化合物基板30を生産性よく製造することができる。

【0041】すなわち、大きな成長速度で成長した第1の成長層21、31の表面は荒れたものとなるが、それよりも小さな成長速度で第2の成長層22、32を成長させることにより、第1の成長層21、31の表面の窪みが埋められ、第2の成長層22、32の表面を平坦にすることができる。更に、第1の成長層21、31の表面の窪みを埋めるように横方向に成長が起るため、第1の成長層21、31から引き継がれた転位Dが横方向に屈曲し、第2の成長層22、32の表面まで伝搬される転位Dの密度が大きく低減する。従って、得られた窒化物系III-V族化合物層20(窒化物系III-V族化合物基板30)は、その上に、結晶性に優れた窒化物系III-V族化合物半導体を成長させることができる良質なものとなる。

【0042】また、第1の成長層21、31を、成長面に対して垂直な方向の成長速度が10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上程度となるように成長させるので、短時間で所定の厚さまで成長させることができる。更に、形成用基体10と窒化物系III-V族化合物層20(窒化物系III-V族化合物基板30)との間に緩衝層を設ける必要がないので、製造プロセスの簡易化を図ることができる。特に、緩衝層として低温バッファ層を設ける場合と比較する



と、成長温度を大きく変化させなくてもよくなるため、製造時間を短縮することができる。

【0043】以上、実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態では、第1の成長層21、31および第2の成長層22、32として、同一の窒化物系III-V族化合物をそれぞれ成長させるようにしたが、異なる窒化物系III-V族化合物をそれぞれ成長させるようにしてもよい。

【0044】また、上記実施の形態では、窒化物系III-V族化合物層20（あるいは窒化物系III-V族化合物基板30）として、第1の成長層21、31および第2の成長層22、32を成長させる場合について説明したが、第2の成長層22、32を成長させた後に、例えば図7に示したように、第2の成長層22、32の上に、第1の成長層21、31と同程度の大きな成長速度で第3の成長層33を成長させ、更に第2の成長層22、32と同程度の小さな成長速度で第4の成長層34を成長させるようにしてもよい。このように第3の成長層33および第4の成長層34を設けることにより、転位Dの密度が更に低減する。ちなみに、第4の成長層34の上に、更に同様にして異なる成長速度で窒化物系III-V族化合物を成長させるようにすれば、転位密度をより一層低減させることができる。

【0045】また、上記実施の形態では、窒素の原料としてアンモニアを用いてハイドライドVPE法を行うようにしたが、窒素の原料としては、ヒドラジン、モノメチルヒドラジンまたはジメチルヒドラジンなどの一般式が $N_2R_4$ （但し、Rは、水素原子またはアルキル基を表す。）で示されるヒドラジン系の原料や有機アミンを用いることもできる。有機アミンとしては、第1級アミンであるプロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミンあるいは第二ブチルアミンや、第2級アミンであるジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジt-ブチルアミンあるいはジ第二ブチルアミンや、第3級アミンであるトリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリt-ブチルアミン、トリ第二ブチルアミン、トリアリルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジブチルメチルアミン、ジイソブチルメチルアミン、ジ第二ブチルメチルアミンあるいはジt-ブチルメチルアミンを用いることができる。

【0046】更に、上記実施の形態では、水素化物として塩化水素を用いてハイドライドVPE法を行うようにしたが、水素化物としては、フッ化水素（HF）、臭化水素（HBr）あるいはヨウ化水素（HI）を用いることもできる。

【0047】また、上記実施の形態では、保護膜40を

二酸化ケイ素により形成するようにしたが、窒化ケイ素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）により形成するようにしてもよい。

【0048】更に、上記実施の形態では、ハイドライドVPEを行う際にキャリアガスとして窒素ガスを用いるようにしたが、ヘリウムガス（He）やアルゴンガス（Ar）などの不活性ガスをキャリアガスとして用いるようにしてもよい。また、必要に応じて、水素ガス（H<sub>2</sub>）や水素ガスを含む混合ガスを用いるようにしてもよい。

【0049】更に、上記実施の形態では、加熱処理と冷却処理とを行うことによって窒化物系III-V族化合物基板30を成長用基体10から分離できることを説明したが、加熱処理のみを行うことによりこれらを分離することも可能である。

【0050】加えて、上記実施の形態では、成長用基体10がサファイアよりなる場合には、サファイアのc面上に窒化物系III-V族化合物を成長させるようにしたが、他の面方位上に成長させるようにしてもよい。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法あるいは請求項8ないし請求項17のいずれか1項に記載の基板の製造方法によれば、第1の成長速度で第1の成長層を成長させる第1の成長工程と、第1の成長速度よりも小さい第2の成長速度で第2の成長層を成長させる第2の成長工程とを含むようにしたので、第1の成長層の表面は荒れたものとなるが、第2の成長工程においてこの荒れた表面を平坦化するように第2の成長層が成長する。また、第2の成長工程では、荒れた表面を平坦化するために、第1の成長工程とは異なる方向にも成長するので、第1の成長工程で転位などの欠陥が発生し、その欠陥が第2の成長工程に引き継がれた場合であっても、第2の成長工程では、表面における欠陥密度が低減する。よって、その上に結晶性に優れた窒化物系III-V族化合物半導体を成長させることができる良質な窒化物系III-V族化合物層あるいは基板を得ることができるという効果を奏する。

【0052】また、従来とは異なり成長用基体と窒化物系III-V族化合物層あるいは基板との間に、緩衝層を設ける必要がないので、製造プロセスの簡略化を図ることができるという効果を奏する。

【0053】特に、請求項2記載の窒化物系III-V族化合物層の製造方法あるいは請求項9記載の基板の製造方法によれば、第1の成長工程において、成長面に対して垂直な方向の成長速度が $10\mu\text{m/h}$ よりも大きくなるように成長させるようにしたので、短時間で所定の厚さまで成長させることができる。よって、製造時間を短縮することができるという効果を奏する。

【0054】また、請求項16また請求項17記載の基板の製造方法によれば、第1の成長工程または第2の成

長工程の少なくとも一方の工程において、不純物を添加して成長させるようにしたので、この基板を用いてデバイスを作製する際に、電極を基板の一面側および他面側にそれぞれ配設することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

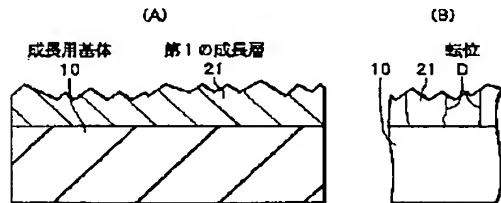
【図 1】本発明の一実施の形態に係る窒化物系 III-V 族化合物層の製造方法の製造工程を説明するための断面図である。

【図 2】図 1 に続く製造工程を説明するための断面図である。

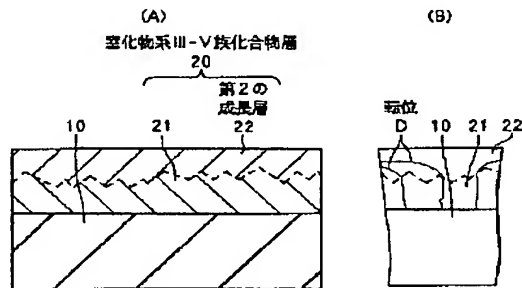
【図 3】本発明の一実施の形態に係る窒化物系 III-V 族化合物層の製造方法の一製造工程で形成される第 1 の成長層の表面構造を表す写真である。

【図 4】本発明の一実施の形態に係る窒化物系 III-V 族化合物層の製造方法の一製造工程で形成される第 2 の成長層の表面構造を表す写真である。

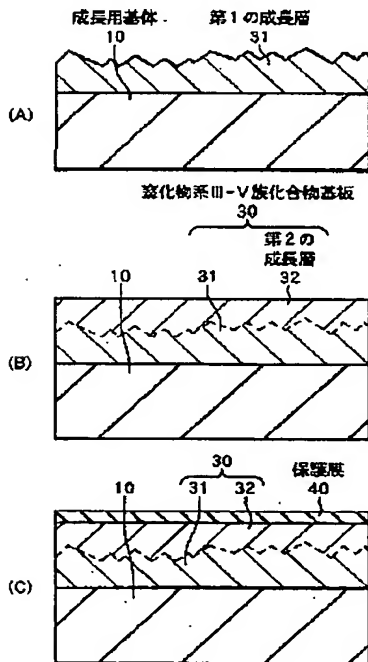
【図 1】



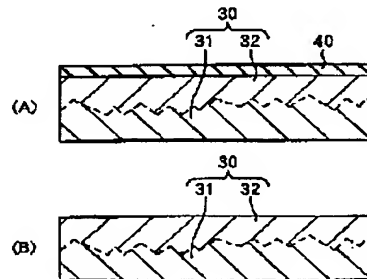
【図 2】



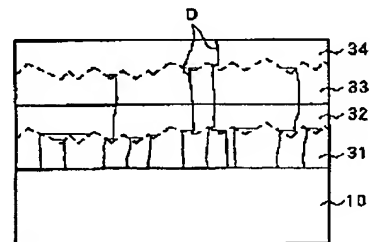
【図 5】



【図 6】



【図 7】



\* V 族化合物層の製造方法の一製造工程で形成される第 2 の成長層の表面構造を表す写真である。

【図 5】本発明の一実施の形態に係る基板の製造方法の製造工程を説明するための断面図である。

【図 6】図 5 に続く製造工程を説明するための断面図である。

【図 7】本発明の一実施の形態に係る基板の製造方法の応用例を説明するための断面図である。

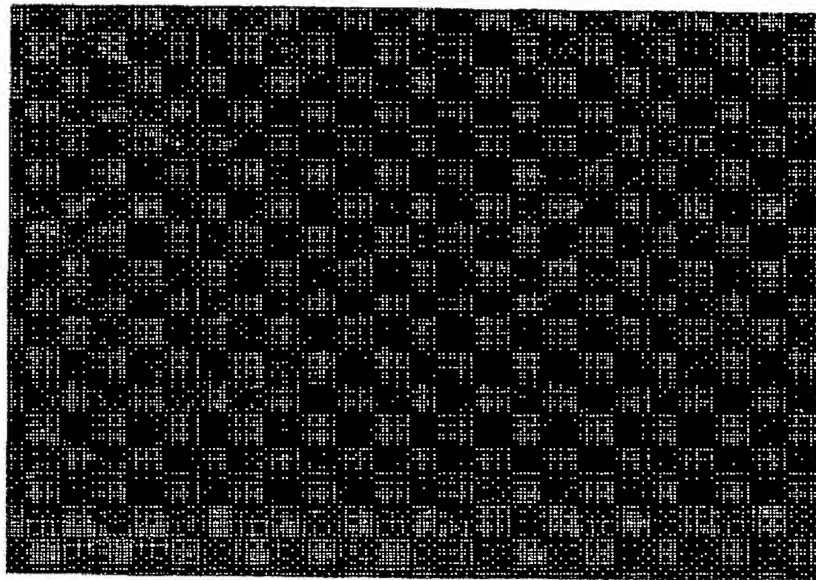
【符号の説明】

- 10 … 成長用基体、20 … 窒化物系 III-V 族化合物層、21、31 … 第 1 の成長層、22、32 … 第 2 の成長層、30 … 窒化物系 III-V 族化合物基板、33 … 第 3 の成長層、34 … 第 4 の成長層、40 … 保護膜、D … 転位



【図3】

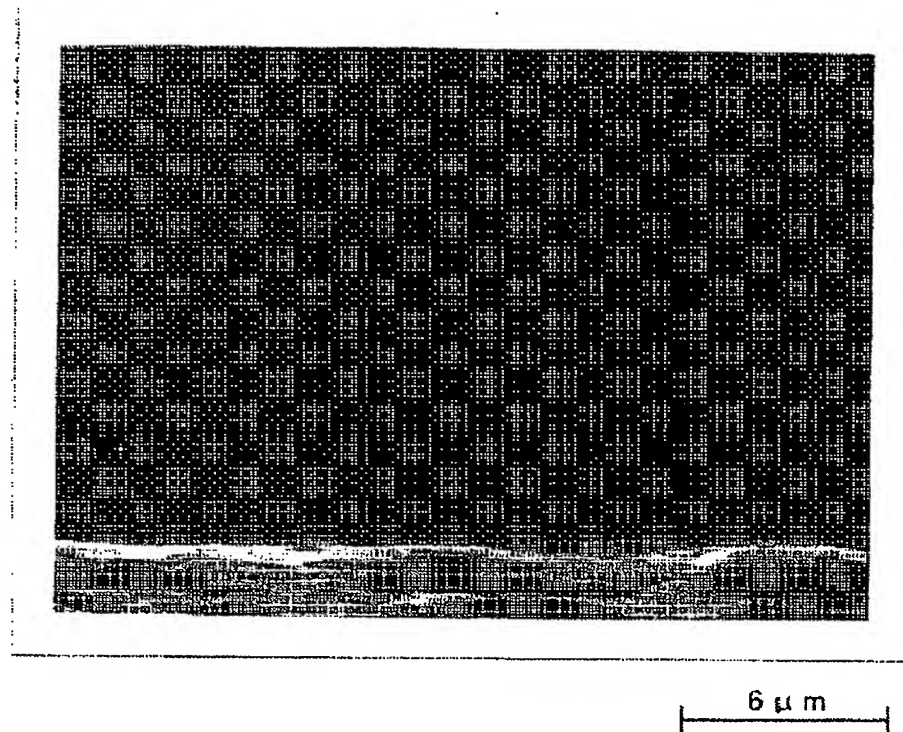
図面代用写真



6  $\mu$ m

【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA40 CA40 CA46 CA65 CA66  
CA74

5F045 AA04 AB09 AB14 AB17 AB18  
AB32 AB33 AC01 AC03 AC08  
AC09 AC12 AC13 AC15 AC18  
AD14 AF02 AF09 BB09 BB12  
BB19 CA10 EB13 GH09 HA14  
5F103 AA04 AA05 DD01 DD27 KK01  
KK02 KK04 KK06 KK07 KK08  
LL02 NN02 PP02 RR06